

# METHOD OF MANUFACTURING OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE AND PRESSURE HEAT TREATMENT DEVICE USED FOR THE METHOD

**Publication number:** JP2002093252 (A)

**Publication date:** 2002-03-29

**Inventor(s):** KOBAYASHI SHINICHI; KANEKO TETSUYUKI; HATA RYOSUKE +

**Applicant(s):** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES +

**Classification:**

- international: **H01B12/04; H01B13/00; H01L39/24;** (IPC1-7): H01B12/04; H01B13/00

- European: H01L39/24J10

**Application number:** JP20010038367 20010215

**Priority number(s):** JP20010038367 20010215; JP20000213583 20000714

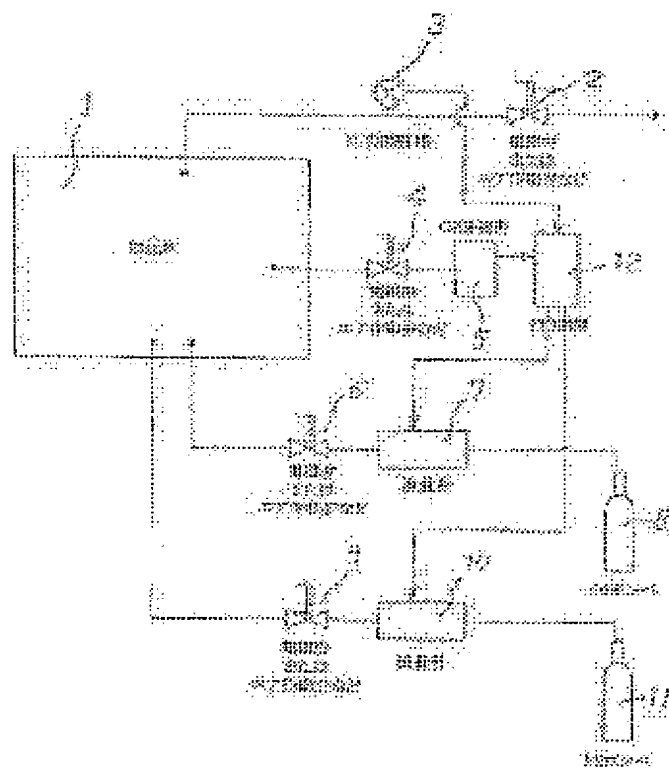
**Also published as:**

JP4016601 (B2)  
EP1172868 (A2)  
EP1172868 (A3)  
EP1172868 (B1)  
US2002022576 (A1)  
US6632776 (B2)  
US2003059734 (A1)  
US6713437 (B2)  
TW486697 (B)  
KR20020007206 (A)  
KR100748008 (B1)  
HK1041103 (A1)  
DK1172868 (T3)  
CN1684204 (A)  
CN100401430 (C)  
CN1333539 (A)  
CN1220988 (C)  
AU5443601 (A)  
AU781080 (B2)

<< less

## Abstract of JP 2002093252 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent blister from being caused in a heat treatment process of a method of manufacturing oxide superconducting wires and provide a pressure heat treatment device used for the manufacturing method. **SOLUTION:** The method of manufacturing oxide superconducting wires comprises a step of manufacturing wires in a form that raw powder of Bi-Pb-Sr- Ca-Cu-O oxide superconducting material, including 2223 phase, is covered with metal, and a step of heat treating the wires in pressured atmosphere including oxygen of a predetermined partial pressure. The total pressure of the pressure atmosphere is 0.5 Mpa or more.; The pressured heat treatment device comprises a pressured furnace 1 for containing material to be treated and heat-treating it in a pressured atmosphere, a pressure regulator 3 for measuring the total pressure inside the pressured furnace 1, an oxygen analyzer 6 for measuring the oxygen concentration inside the pressured furnace 1, and a controller 12 for controlling the partial pressure of oxygen inside the pressured furnace 1 according to the oxygen concentration measured by the oxygen analyzer 5.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-93252  
(P2002-93252A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 13/00	5 6 5	H 0 1 B 13/00	5 6 5 D 5 G 3 2 1
12/04	Z A A	12/04	Z A A

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-38367(P2001-38367)

(22) 出願日 平成13年2月15日(2001.2.15)

(31) 優先権主張番号 特願2000-213583(P2000-213583)

(32) 優先日 平成12年7月14日(2000.7.14)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002130  
住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 小林 慎一  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 兼子 哲幸  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100064746  
弁理士 深見 久郎 (外4名)

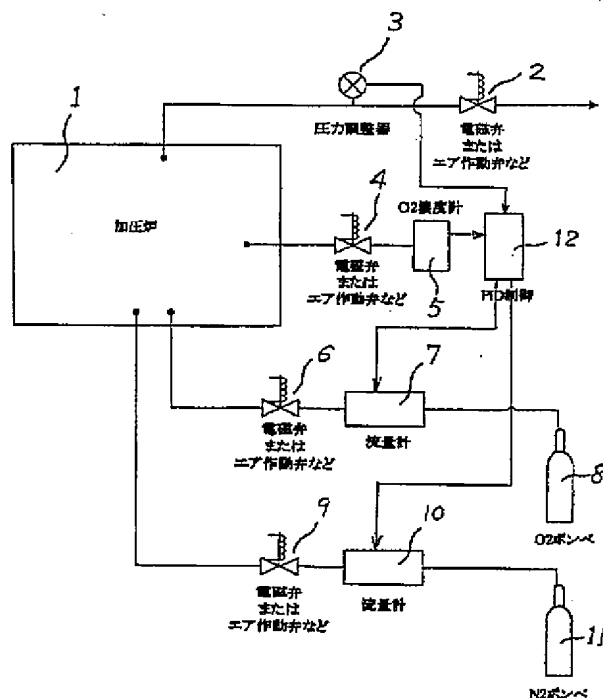
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線材の製造方法とその製造方法に用いられる加圧熱処理装置

## (57) 【要約】

【課題】 酸化物超電導線材の製造方法の熱処理工程における膨れ現象を防止し、その製造方法に用いられる加圧熱処理装置を提供することである。

【解決手段】 酸化物超電導線材の製造方法は、2223相を含むBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超電導体の原材料粉末を金属で被覆した形態を有する線材を作製する工程と、所定の分圧の酸素を含む加圧雰囲気中で線材を熱処理する工程とを備え、加圧雰囲気中の全圧力は0.5MPa以上である。加圧熱処理装置は、被処理物を収容し、加圧雰囲気中で熱処理するための加圧炉1と、加圧炉1の内部の全圧力を測定するための圧力調整器3と、加圧炉1の内部の酸素濃度を測定するための酸素濃度計5と、圧力調整器3によって測定された全圧力と酸素濃度計5によって測定された酸素濃度とに応じて、加圧炉1の内部の酸素分圧を制御するためのコントローラ12とを備える。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマスと鉛とストロンチウムとカルシウムと銅とを含み、その組成比として（ビスマスと鉛）：ストロンチウム：カルシウム：銅が2：2：2：3と近似して表わされる2223相を含むBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超電導体の原材料粉末を金属で被覆した形態を有する線材を作製する工程と、所定の分圧の酸素を含む加圧雰囲気中で前記線材を熱処理する工程とを備え、前記加圧雰囲気中の全圧力は0.5MPa以上である、酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項2】 前記線材を熱処理する工程において、熱処理の開始から終了まで前記加圧雰囲気中の全圧力を0.5MPa以上に維持する、請求項1に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項3】 前記加圧雰囲気中の酸素分圧は0.003MPa以上0.02MPa以下である、請求項1または請求項2に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項4】 前記線材を熱処理する工程において、熱処理温度は800℃以上840℃以下である、請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項5】 前記線材を熱処理する工程において、熱処理温度は810℃以上830℃以下である、請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項6】 粉碎と熱処理とを繰返すことによって前記酸化物超電導体の原材料粉末を準備する工程をさらに備える、請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項7】 前記酸化物超電導体の原材料粉末を減圧下で熱処理した後、その原材料粉末を金属管に充填する工程をさらに備える、請求項1から請求項6までのいずれか1項に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項8】 前記線材を作製する工程は、前記金属管に伸線加工を施すことによって金属で被覆した形態を有する線材を作製することを含む、請求項7に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項9】 前記線材を作製する工程は、前記金属管に伸線加工を施すことによって得られた複数本の線材を別の金属管に装入した後、その金属管に伸線加工と圧延加工を施すことによってテープ形状の線材を作製することを含む、請求項8に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項10】 被処理物を収容し、その被処理物を加圧雰囲気中で熱処理するための加圧熱処理炉と、前記加圧熱処理炉の内部の全圧力を測定するための圧力測定手段と、前記加圧熱処理炉の内部の酸素濃度を測定するための酸素濃度測定手段と、

前記圧力測定手段によって測定された全圧力と前記酸素濃度測定手段によって測定された酸素濃度とに応じて、前記加圧熱処理炉の内部の酸素分圧を制御するための酸素分圧制御手段とを備えた、加圧熱処理装置。

【請求項11】 前記酸素分圧制御手段から出力される制御信号に応じて、酸素ガスまたは非酸素ガスを前記加圧熱処理炉の内部に導入するためのガス導入手段をさらに備える、請求項10に記載の加圧熱処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、酸化物超電導線材の製造方法とその製造方法に用いられる加圧熱処理装置に関し、特に焼結時の線材の膨れを効果的に防止することが可能な酸化物超電導線材の製造方法とその製造方法に用いられる加圧熱処理装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、酸化物超電導線材の製造方法として、酸化物超電導体の原材料粉末を金属管に充填した後、伸線加工や圧延加工を金属管に施すことによって得られた線材を熱処理して酸化物超電導体の原材料粉末を焼結し、酸化物超電導線材を得る方法が知られている。しかしながら、上記の焼結のための熱処理工程において線材に膨れが生じることにより、得られた酸化物超電導線材の超電導特性が低下する等の問題があった。

【0003】そこで、特開平5-101723号公報では、酸化物超電導体の粉末を充填してなる金属チューブまたはその扁平体を加圧雰囲気下に加熱処理して酸化物超電導体の粉末を焼結させることを特徴とする酸化物超電導線の製造方法が提案されている。この方法によれば、加圧熱処理することによって超電導特性に優れた線材が得られると上記公報に記載されている。

【0004】具体的には、酸化物超電導体の粉末を充填した金属チューブを耐熱耐圧の密閉容器内に収容し、密閉容器内の温度上昇に伴って増大する内部の圧力の上昇によって焼結時の膨れを防止することが試みられている。このときの内部圧は、気体の状態方程式などから求めることができ、たとえば、温度900℃程度の加熱温度では約4気圧の内部圧を得ることができると上記公報に記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、密閉容器内の温度上昇に伴って得られる内部圧は4気圧（0.4MPa）程度であり、焼結時における金属チューブの膨れを十分に抑制することは困難であった。

【0006】また、密閉容器内の温度に従って内部圧力が変動するため、焼結温度までの昇温過程と焼結後の室温までの降温過程において圧力低下が起こる。このため、焼結温度以下で発生するガスによる膨らみを効果的に防止することができないという問題もあった。

【0007】そこで、この発明の目的は、金属で被覆さ

れた酸化物超電導体の原材料粉末の焼結のための熱処理工程における膨れ現象を効果的に防止することができ、所望の超電導特性を有する酸化物超電導線材を得ることが可能な酸化物超電導線材の製造方法とその製造方法に用いられる加圧熱処理装置を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明に従った酸化物超電導線材の製造方法は、ビスマスと鉛とストロンチウムとカルシウムと銅とを含み、その組成比として（ビスマスと鉛）：ストロンチウム：カルシウム：銅が2：2：2：3と近似して表わされる2223相を含むBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超電導体の原材料粉末を金属で被覆した形態を有する線材を作製する工程と、所定の分圧の酸素を含む加圧雰囲気中で線材を熱処理する工程とを備え、加圧雰囲気的全圧力は0.5MPa以上である。

【0009】上記のように加圧雰囲気的全圧力を0.5MPa以上にするにより、線材の内部に存在する酸化物超電導体の原材料粉末に発生するガスによる膨張を抑制することができる。

【0010】上記の製造方法では、線材を熱処理する工程において、熱処理の開始から終了まで加圧雰囲気的全圧力を0.5MPa以上に維持することが好ましい。

【0011】このように昇温過程の開始から降温過程の終了まで加圧雰囲気的全圧力を0.5MPa以上に維持することによって、昇温過程や降温過程で発生するガスによる線材の膨れをも抑制することが可能となる。

【0012】上記の製造方法において、加圧雰囲気中の酸素分圧は0.003MPa以上0.02MPa以下であるのが好ましい。また、線材を熱処理する工程において、熱処理温度は800℃以上840℃以下であるのが好ましく、810℃以上830℃以下であるのがさらに好ましい。

【0013】上記のように、酸素分圧または熱処理温度、あるいは酸素分圧と熱処理温度を規定することにより、臨界電流等の酸化物超電導線材の超電導特性を向上させることができる。

【0014】この発明の酸化物超電導線材の製造方法は、粉砕と熱処理とを繰返すことによって酸化物超電導体の原材料粉末を準備する工程をさらに備えるのが好ましい。

【0015】また、この発明の酸化物超電導線材の製造方法は、酸化物超電導体の原材料粉末を減圧下で熱処理した後、その原材料粉末を金属管に充填する工程をさらに備えるのが好ましい。

【0016】この発明の酸化物超電導線材の製造方法において線材を作製する工程は、金属管に伸線加工を施すことによって金属で被覆した形態を有する線材を作製することを含むのが好ましい。線材を作製する工程は、金属管に伸線加工を施すことによって得られた複数本の線

材を別の金属管に装入した後、その金属管に伸線加工と圧延加工を施すことによってテープ形状の線材を作製することを含むのが好ましい。

【0017】この発明の酸化物超電導線材の製造方法は、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超電導体からなる線材の製造に適用されるのが好ましく、特に（Bi+Pb）：Sr：Ca：Cuの組成比がほぼ2：2：2：3の比率で近似される酸化物超電導体の原材料粉末を用いる場合に最適であり、たとえば上記の比率の組成比を有する2223相を備えたBi系酸化物超電導体の線材を製造するのに適している。

【0018】この発明の酸化物超電導線材の製造方法に用いられる加圧熱処理装置は、被処理物を収容し、その被処理物を加圧雰囲気中で熱処理するための加圧熱処理炉と、その加圧熱処理炉の内部の全圧力を測定するための圧力測定手段と、加圧熱処理炉の内部の酸素濃度を測定するための酸素濃度測定手段と、圧力測定手段によって測定された全圧力と酸素濃度測定手段によって測定された酸素濃度とに応じて、加圧熱処理炉の内部の酸素分圧を制御するための酸素分圧制御手段とを備える。

【0019】上記のように構成される加圧熱処理装置では、加圧熱処理炉の内部の酸素分圧を精密に制御することができる。この加圧熱処理装置を本発明の酸化物超電導線材の製造方法に用いることによって、線材の熱処理工程において加圧雰囲気中の酸素分圧を精密に制御することができ、その結果として所望の臨界電流等の超電導特性を備えた酸化物超電導線材を容易に得ることができる。

【0020】この発明の加圧熱処理装置は、酸素分圧制御手段から出力される制御信号に応じて、酸素ガスまたは非酸素ガスを加圧熱処理炉の内部に導入するためのガス導入手段をさらに備えるのが好ましい。

【0021】この場合、酸素ガスまたは非酸素ガスを導入するだけで加圧熱処理炉の内部の酸素分圧を容易に制御することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】特開平5-101723号公報に開示された製造方法では、金属チューブ中の酸化物超電導体の粉末中の隙間（通常、焼結前は理論密度の約80%の充填率）に存在するガスが高温で体積膨張した場合には、金属チューブの内部の圧力膨張と同じ圧力で金属チューブの外部から押圧されるため、膨れが防止されるものと考えられる。この場合、金属チューブの膨れが生じない場合には、容積は金属チューブ内も加圧容器内も一定であるので、焼結温度が上昇すると、変化するのは金属チューブ内の圧力と金属チューブの外側の加圧容器内の圧力である。

【0023】しかしながら、本願発明者が線材の膨れの原因を検討したところ、酸化物超電導体の原材料粉末に付着している炭素（C）、水（H<sub>2</sub>O）、酸素（O<sub>2</sub>）な

どの吸着物が焼結中に気化して、この気体によって金属チューブ内の体積が膨張して線材の膨れが発生する影響の方が大きいことがわかった。このように酸化物超電導体の原材料粉末の粒子間の隙間に存在するガスだけでなく、その粒子の表面に付着している吸着物の気化による膨れをも抑制するためには、線材を熱処理する際の加圧雰囲気全体の全圧力が5気圧(0.5MPa)以上必要であることを本願発明者は見出した。

【0024】酸化物超電導体の原材料粉末を金属管に充填した後、得られた線材を熱処理する方法においては、粉末に種々のガスが吸着していたり、粉末が種々のガスを含んでいるため、粒子間の隙間に存在するガスが熱処理中において放出され、そのガスによって線材が膨張する。このガスの放出と、ガスによる膨張は酸化物超電導線材に悪影響を与える。

【0025】ガスの放出が全体的に均一で少ない場合でも、放出したガスは酸化物超電導結晶粒子の間に入り込み、結晶粒子間のつながり、すなわち電気的なつながりを阻害する。これにより、得られた酸化物超電導線材の特性、特に臨界電流値が低くなる。

【0026】たとえば、厚みが10 $\mu$ m、幅が100 $\mu$ mの多数の酸化物超電導体フィラメントを有する、厚みが0.24mm、幅が3.2~3.6mmのテープ形状の酸化物超電導線材においては、各酸化物超電導体フィラメントは厚みが2 $\mu$ m、幅が10 $\mu$ mの酸化物超電導体結晶粒の集合体から構成されている。この場合、酸化物超電導体の結晶粒子間に電流が流れるが、結晶粒子間にガスが存在すると、電流のパスが阻害される。

【0027】また、ガスの放出が局所的に大きい場合には、その部分の線材の形状自体が変形するほど大きな膨張が起こり、局所的に臨界電流値が低くなるという劣化が起こる。

【0028】上記のようなガスの放出を抑制する手段として加圧しながら線材を熱処理するという方法が、上述したように、たとえば特開平5-101723号公報で提案されている。しかしながら、この方法は、ガスの放出が全体的に均一で少ない場合にのみガス放出による膨張を抑制することができるが、ガスの放出が局所的に大きい場合にはそのガス放出による膨張を抑制するには不十分である。

【0029】本発明の製造方法においては、加圧雰囲気全体の全圧力を0.5MPa以上とすることにより、ガスの放出が全体的に均一で少ない場合においても、またガスの放出が局所的に大きい場合においても、ガス放出による線材の膨らみを効果的に防止することが可能である。

【0030】特開平5-101723号公報で開示された方法では、密閉容器を利用して線材に圧力が加えられるため、密閉容器内の温度に従って圧力が変動する。線材を熱処理する場合に、線材の内部、すなわち金属チューブの内部に発生するガスの成分はH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>

等が挙げられる。H<sub>2</sub>Oは100~300℃、CO<sub>2</sub>は700~800℃、O<sub>2</sub>は800~900℃の温度領域でガスとして発生する。線材の内部から発生するこのようなガス成分を線材の外側に圧力を加えることによって抑制する場合には、温度100℃以上において外圧を加えることが必要となる。しかしながら、上記の公報に開示された方法では、熱処理温度に到達する前の昇温過程や熱処理後の降温過程においては、密閉容器内の温度に応じて圧力が低下するため、熱処理温度以下の温度領域では上記のようなガス成分の発生による線材の膨れを防止することはできない。

【0031】この発明の製造方法では、線材を熱処理する工程の全領域において、すなわち昇温過程における熱処理の開始点から、降温過程における熱処理の終了点まで加圧雰囲気全体の全圧力を0.5MPa以上に維持することが好ましい。このようにすることによって、100℃未満の温度領域である熱処理の開始点においても、また100℃未満の温度領域に達する熱処理の終了点においても、0.5MPa以上に加圧雰囲気全体の全圧力が維持されるので、熱処理温度よりも低い温度領域において発生するガスによる膨れをも抑制することが可能となる。

【0032】本発明の製造方法においては、5気圧(0.5MPa)以上の加圧雰囲気中で線材の熱処理が行なわれるので、線材内のガス発生による膨張を抑制することができる。特に線材の長さが10m以上に長くなると、線材の末端部分からガスが自然にすべて放出されることは考えられないため、本発明の製造方法による効果はより大きくなる。このように線材の膨張現象を抑制することにより、得られた酸化物超電導線材の超電導特性も向上させることができる。

【0033】ところで、2223相を備えたビスマス系酸化物超電導体の製造においては、焼結のための熱処理雰囲気全体の全圧が1気圧に対して20~3%の割合で酸素が含まれている条件で線材を熱処理すると、2223相が安定して生成することが知られている。しかしながら、特開平5-101723号公報で開示されているように線材に加圧熱処理を施す場合、酸素が上記の割合で含まれている混合ガスを用いて加圧雰囲気中で線材を熱処理しても2223相が安定して生成しないことが起こり得る。たとえば、上記の公報の製造方法において、窒素が約80%、酸素が約20%の割合の混合ガス、すなわち空気中で、約4気圧の内部圧を有する密閉容器内で酸化物超電導体の粉末を焼結させる場合、酸素の分圧は酸素の含有割合に応じて0.8気圧となる。この酸素分圧はビスマス系酸化物超電導体の2223相を安定して生成する条件から外れることを本願発明者は見出した。また、加圧雰囲気全体の全圧力が変化しても、加圧雰囲気中の酸素分圧を0.03~0.2気圧(0.003~0.02MPa)に維持すれば、ビスマス系酸化物超電導体の2223相を安定して生成することが可能であること

を本願発明者は見出した。たとえば、10気圧の加圧雰囲気中で線材の熱処理を行なう場合には、酸素分圧が0.03~0.2気圧になるように酸素の含有割合が0.3~2%である混合ガスを用いて熱処理を行なう必要がある。このように酸化物超電導体の相を安定して生成させるためには、加圧雰囲気中において熱処理を行なうことによって膨れを抑制することができる場合でも、酸素の分圧条件を適切に制御することが非常に重要となる。

【0034】したがって、この発明の製造方法においては、加圧雰囲気中の全圧力を変える場合でも、加圧雰囲気中の酸素分圧は0.003MPa以上0.02MPa以下に制御することが好ましい。言い換えれば、加圧雰囲気中の酸素分圧が上記の範囲内に制御されるように、加圧雰囲気中の全圧力が変えられても、それに応じて加圧雰囲気中の酸素の含有割合を変更することが好ましい。このようにすることにより、酸化物超電導線材に含まれる酸化物超電導体の2223相を安定して生成させることができる。

【0035】酸化物超電導線材の構造は、酸化物超電導体フィラメントの周囲を銀または銀合金の金属で被覆している。このため、酸化物超電導線材の製造工程において、線材の外側の酸素分圧を制御しても、その外側の酸素分圧は、線材の内部に生成される酸化物超電導体フィラメント周辺の酸素分圧と等価になり難い。しかし、酸化物超電導体の相の生成に望ましい酸素分圧の条件で加圧雰囲気を維持するとともに、加圧雰囲気中の全圧力を高めることによって、線材の内部の酸素分圧も強制的に所望の値に制御することが可能になる。したがって、線材を熱処理する際に雰囲気中の圧力を高めることにより、より緻密に酸化物超電導体の原材料粉末が焼結されるとともに、酸化物超電導線材の臨界電流値を高めることが可能となる。

【0036】以上のように、この発明の製造方法において加圧雰囲気中の酸素分圧を制御することがより好ましい。加圧雰囲気中の全圧力に応じて加圧雰囲気中の酸素の含有割合を調整し、所望の酸素分圧、すなわち0.003MPa以上0.02MPa以下に制御することにより、目的とする酸化物超電導体の相の生成反応を良好にし、加圧熱処理が線材の膨らみを防止するとともに、超電導特性を向上させることができる。このようにして、本発明の製造方法を採用することにより、膨張による線材の局部的劣化を抑制するとともに、超電導特性に優れた酸化物超電導線材を提供することができる。

【0037】また、この発明の製造方法において加圧雰囲気中の酸素分圧に応じて熱処理温度を制御することがより好ましい。0.003MPa以上0.02MPa以下の範囲内の酸素分圧に対して、熱処理温度を780℃以上850℃以下の範囲内で制御するのが好ましく、臨界電流等の超電導特性を向上させるためには、熱処理温

度を800℃以上840℃以下の範囲内で制御するのがより好ましく、810℃以上830℃以下の範囲内で制御するのがさらに好ましい。

【0038】この発明の酸化物超電導線材の製造方法に用いられる加圧熱処理装置の概略的な構成を図1に示す。図1に示すように、加圧熱処理炉としての加圧炉1は、線材等の被処理物を収容し、その被処理物を加圧熱処理する。加圧炉1として高温静水圧圧縮(HIP)容器等の密閉容器を用いてもよい。加圧炉1の内部のガスは排気弁2によって排気する。加圧炉1の内部の全圧力は圧力調整器3によって調整され、測定される。加圧炉1の内部のガスはガス取出弁4によって取り出され、その酸素濃度は酸素濃度計5によって測定される。圧力調整器3によって調整され、測定された加圧炉1内の全圧力の値に対応する電気信号と、酸素濃度計5によって測定された加圧炉1内のガス中酸素濃度の値に対応する電気信号はコントローラ12に送られる。コントローラ12は、上記の2つの電気信号に応じて、PID(比例積分微分)制御によって、加圧炉1の内部の酸素分圧を制御する制御信号を出力し、酸素流量計7と窒素流量計10とに与える。測定された全圧力と酸素濃度とから算出された酸素分圧が所定の設定値未満であれば、その酸素分圧が所定の設定値になるまで、制御信号に応じて酸素流量計7によって調整された必要量の酸素ガスを酸素ポンプ8から酸素導入弁6を通じて加圧炉1内に供給する。逆に、上記の算出された酸素分圧が所定の設定値を超えていれば、その酸素分圧が所定の設定値になるまで、制御信号に応じて窒素流量計10によって調整された必要量の窒素ガスを窒素ポンプ11から窒素導入弁9を通じて加圧炉1内に供給する。酸素ガスまたは窒素ガスの供給は、圧力調整器3によって加圧炉1内の全圧力を制御して一定値に維持しながら、行われる必要がある。

【0039】上述のように構成される加圧熱処理装置を用いて、2223相を含むBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超電導体の原材料粉末を金属で被覆した形態を有する線材を加圧熱処理する。線材を加圧炉1に収容する。圧力調整器3によって、加圧炉1内の昇温過程における熱処理の開始点から、加圧炉1内の降温過程における熱処理の終了点まで、加圧炉1内の全圧力を0.5MPa以上に維持する。圧力調整器3によって調整された全圧力と酸素濃度計5によって測定された酸素濃度とから算出された酸素分圧が0.003MPa以上0.02MPa以下の範囲内の所定値になるまで、コントローラ12から出力された制御信号に応じて、酸素流量計7によって調整された必要量の酸素ガスを酸素ポンプ8から酸素導入弁6を通じて加圧炉1内に供給し、または、窒素流量計10によって調整された必要量の窒素ガスを窒素ポンプ11から窒素導入弁9を通じて加圧炉1内に供給する。酸素分圧が所定値になれば、酸素導入

弁6と窒素導入弁9とを閉じる。その後、線材の熱処理を行なう。

#### 【0040】

【実施例1】（実施例1）ビスマス系酸化物超電導体の原材料粉末として $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ の各化合物の粉末を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.82:0.33:1.92:2.01:3.02$ の組成比を有するように混合粉末を準備した。この混合粉末を温度750℃で10時間熱処理した後に、さらに温度800℃で8時間熱処理した。この熱処理された混合粉末を自動乳鉢を用いてさらに粉碎した。この粉碎によって得られた粉末を温度850℃で4時間熱処理した後、再び自動乳鉢を用いて粉碎した。

【0041】このようにして得られた粉末を減圧下で熱処理した後、外径36mm、内径30mmの銀パイプに充填した。次に、粉末を充填した銀パイプに伸線加工を施した。得られた線材を61本束ねて、外径36mm、内径31mmの銀パイプに嵌合し、伸線加工と圧延加工を施した。圧延加工は約80%の圧下率で行なった。このようにして厚み0.25mm、幅3.6mmのテープ形状の線材を得た。

\*

【0042】以上のようにして作製した2223相を有するビスマス系酸化物超電導体の線材の間に、隙間材としてアルミナ繊維とジルコニア粉末を混合したものからなるセラミックスペーパーを介在させて、線材を重ね合わせた状態で、直径50cmのステンレス合金製の巻き枠に巻き付けた後、所定の圧力を加えてから加熱を開始し、所定の条件で熱処理を行なった。熱処理後は室温まで冷却した後、圧力を除去した。

【0043】表1に示すように加圧雰囲気的全圧力を0.1～20.0MPaの範囲で変化させて各試料の線材に1回目の熱処理を施した。各試料において酸素分圧は0.02MPa、熱処理温度は840℃、熱処理時間は50時間とした。その後、各試料の線材に約15%の圧下率で圧延加工を施した後、表1に示すように加圧雰囲気的全圧力を0.1～20.0MPaの範囲で変化させて2回目の熱処理を施した。各試料において酸素分圧は0.02MPa、熱処理温度は835℃、熱処理時間は50時間とした。熱処理後の線材の膨張の程度を評価し、温度77Kでの臨界電流を測定した。その結果も表1に示す。

#### 【0044】

【表1】

試料 No	全圧 (MPa)	酸素分圧 (MPa)	熱処理温度 (℃)		熱処理 時間 (Hr)	臨界電流 (A)	線材 膨張
			1回目	2回目			
1	0.1	0.02	840	835	50	45	あり
2	0.2	0.02	840	835	50	45	あり
3	0.3	0.02	840	835	50	46	あり
4	0.4	0.02	840	835	50	47	あり
5	0.5	0.02	840	835	50	47	無し
6	0.8	0.02	840	835	50	49	無し
7	1.0	0.02	840	835	50	55	無し
8	1.5	0.02	840	835	50	56	無し
9	2.0	0.02	840	835	50	65	無し
10	3.0	0.02	840	835	50	88	無し
11	5.0	0.02	840	835	50	70	無し
12	10.0	0.02	840	835	50	82	無し
13	20.0	0.02	840	835	50	98	無し

【0045】表1から明らかなように、線材の膨張の程度は加圧雰囲気的全圧力に依存し、加圧雰囲気的全圧力が0.4MPa以下では線材の膨張を抑制する効果がなく、全圧力が0.5MPa以上になると線材の膨張を抑制する効果があることがわかる。また、加圧雰囲気的全圧力が高くなるにつれて線材の臨界電流の値も向上することがわかる。

【0046】なお、上記の実施例1では、熱処理を2回行なっているが、これは所望の超電導特性、すなわち所望の臨界電流値を得るために2回の熱処理を施している。線材の膨張を抑制する効果の有無を確認するためだ

けであるのなら、1回の熱処理を施す場合においても、加圧雰囲気的全圧力が0.4MPa以下では線材の膨張を抑制する効果がなく、0.5MPa以上であれば線材の膨張を抑制する効果があることは確認されている。

【0047】（実施例2）実施例1と同様にしてテープ形状のビスマス系酸化物超電導体の線材を作製した。得られた線材の間に、隙間材としてアルミナ繊維とジルコニア粉末を混合したものからなるセラミックスペーパーを介在させて、線材を重ね合わせた状態で、直径50cmのステンレス合金製の巻き枠に巻き付けた。その後、表2に示すように加圧開始条件と除圧開始条件を変化さ

せて、全圧力が1.0MPa、酸素分圧が0.02MPa、熱処理温度が840℃、熱処理時間が50時間で各試料の線材に熱処理を施した。熱処理後の線材の膨張の\*

\*程度を評価した。その結果も表2に示す。

【0048】

【表2】

試料 No.	全圧 (MPa)	酸素分圧 (MPa)	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (hr)	加圧開始 (温度)	除圧開始 (温度)	線材膨張
14	1.0	0.02	840	50	昇温前(29℃)	室温まで冷却後(30℃)	無し
15	1.0	0.02	840	50	昇温中(500℃)	室温まで冷却後(30℃)	あり
16	1.0	0.02	840	50	熱処理中(840℃)	室温まで冷却後(30℃)	あり
17	1.0	0.02	840	50	降温中(800℃)	室温まで冷却後(30℃)	あり
18	1.0	0.02	840	50	昇温前(29℃)	熱処理中(840℃)	あり
19	1.0	0.02	840	50	昇温中(500℃)	熱処理中(840℃)	あり
20	1.0	0.02	840	50	熱処理中(840℃)	熱処理中(840℃)	あり
21	1.0	0.02	840	50	降温中(800℃)	熱処理中(840℃)	あり
22	1.0	0.02	840	50	昇温前(29℃)	降温途中(700℃)	あり
23	1.0	0.02	840	50	昇温中(500℃)	降温途中(700℃)	あり
24	1.0	0.02	840	50	熱処理中(840℃)	降温途中(700℃)	あり
25	1.0	0.02	840	50	降温中(800℃)	降温途中(700℃)	あり

【0049】表2から明らかなように、加圧雰囲気中で熱処理する工程において、加圧の開始を昇温前から、また除圧の開始を室温まで冷却した後に、昇温過程と降温過程における線材の膨張を抑制する効果があることがわかる。すなわち、加圧雰囲気中の熱処理の開始点として昇温過程から、熱処理の終了点として降温過程まで加圧雰囲気の全圧力を0.5MPa以上の所定の圧力の範囲に維持しない場合、線材の膨張が起こることがわかる。

【0050】(実施例3) 実施例1と同様にしてテープ形状のビスマス系酸化物超電導体の線材を作製した。得られた線材の間に、隙間材としてアルミナ繊維とジルコニア粉末を混合したものからなるセラミックスペーパーを介在させて、線材を重ね合わせた状態で、直径50cmのステンレス合金製の巻き枠に巻き付けた後、所定の※

※圧力を加えてから加熱を開始し、所定の条件で熱処理を行なった。熱処理後は室温まで冷却した後、圧力を除去した。

【0051】加圧雰囲気の全圧力が1.0MPa、酸素分圧が0.005MPaの加圧雰囲気中で温度810℃にて50時間、線材に1回目の熱処理を施した。その後、各試料の線材に約15%の圧下率で圧延加工を施した後、表3に示すように加圧雰囲気中の酸素分圧を0.2~0.001MPaの範囲で変化させて2回目の熱処理を施した。熱処理後の線材の膨張の程度を評価し、温度77Kでの臨界電流を測定した。その結果も表3に示す。

【0052】

【表3】

試料 No.	全圧 (MPa)	酸素分圧 (MPa)	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (hr)	臨界電流 (A)	線材膨張
26	1.0	0.2	835	50	0	無し
27	1.0	0.02	835	50	45	無し
28	1.0	0.018	832	50	60	無し
29	1.0	0.01	815	50	65	無し
30	1.0	0.005	805	50	71	無し
31	1.0	0.003	800	50	68	無し
32	1.0	0.001	795	50	51	無し

【0053】表3の結果から明らかなように、いずれの試料においても線材の膨張が抑制されたことがわかる。これは、加圧雰囲気の全圧力が1.0MPaであるためである。

【0054】一方、酸素分圧が0.2MPaで熱処理された試料No.26では、超電導現象を確認できなかったが、酸素分圧が0.02MPa以下の加圧雰囲気中で熱処理された試料No.27~32では高い臨界電流値

を得ることができ、良好な超電導特性を示した。また、加圧雰囲気の全圧力が同じであっても、酸素分圧が低くなるに従って低い熱処理温度でも高い臨界電流値を得ることができる。比較的高い臨界電流値を得るためには、熱処理温度は800~830℃の範囲内であるのが好ましいことがわかる。さらに、酸素分圧が0.003MPa未満(0.001MPa)の加圧雰囲気中で熱処理された試料No.32は、酸素分圧が0.



0.03 MPa以上の加圧雰囲気中で処理された試料No. 28～31に比べて、低い臨界電流値を示した。

【0055】（実施例4）実施例1と同様にしてテープ形状のビスマス系酸化物超電導体の線材を作製した。得られた線材の間に、隙間材としてアルミナ繊維とジルコニア粉末を混合したものからなるセラミックスペーパーを介在させて、線材を重ね合わせた状態で、直径50 cmのステンレス合金製の巻き枠に巻き付けた後、所定の圧力を加えてから加熱を開始し、所定の条件で熱処理を行なった。熱処理後は室温まで冷却した後、圧力を除去した。

10

\* 【表4】

試料 No.	全圧 (MPa)	酸素分圧 (MPa)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (Hr)	臨界電流 (A)	線材膨張
33	2.0	0.2	835	50	0	無し
34	2.0	0.02	830	50	63	無し
35	2.0	0.01	815	50	68	無し
36	2.0	0.008	810	50	70	無し
37	2.0	0.001	795	50	43	無し

【0058】表4の結果から明らかなように、いずれの試料においても線材の膨張が抑制されたことがわかる。これは、加圧雰囲気中の全圧力が2.0 MPaであるためである。

【0059】一方、酸素分圧が0.2 MPaで熱処理された試料No. 33では、超電導現象を確認できなかったが、酸素分圧が0.02 MPa以下の加圧雰囲気中で熱処理された試料No. 34～37では高い臨界電流値を得ることができ、良好な超電導特性を示した。また、加圧雰囲気中の全圧力が同じであっても、酸素分圧が低くなるに従って低い熱処理温度でも高い臨界電流値を得ることができることがわかる。比較的高い臨界電流値を得るためには、熱処理温度は810～830°Cの範囲内であるのが好ましいことがわかる。さらに、酸素分圧が0.003 MPa未満（0.001 MPa）の加圧雰囲気中で熱処理された試料No. 37は、酸素分圧が0.003 MPa以上の加圧雰囲気中で処理された試料No. 34～36に比べて、低い臨界電流値を示した。

【0060】（実施例5）実施例1と同様にしてテープ※

20 ※形状のビスマス系酸化物超電導体の線材を作製した。得られた線材の間に、隙間材としてアルミナ繊維とジルコニア粉末を混合したものからなるセラミックスペーパーを介在させて、線材を重ね合わせた状態で、直径50 cmのステンレス合金製の巻き枠に巻き付けた後、所定の圧力を加えてから加熱を開始し、所定の条件で熱処理を行なった。熱処理後は室温まで冷却した後、圧力を除去した。

30

【0061】加圧雰囲気中の全圧力が3.0 MPa、酸素分圧が0.005 MPaの加圧雰囲気中で温度810°Cにて50時間、線材に1回目の熱処理を施した。その後、各試料の線材に約15%の圧下率で圧延加工を施した後、表4に示すように加圧雰囲気中の酸素分圧を0.2～0.001 MPaの範囲で変化させて2回目の熱処理を施した。熱処理後の線材の膨張の程度を評価し、温度77 Kでの臨界電流を測定した。その結果も表5に示す。

【0062】

【表5】

試料 No.	全圧 (MPa)	酸素分圧 (MPa)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (Hr)	臨界電流 (A)	線材膨張
38	3.0	0.2	835	50	0	無し
39	3.0	0.02	830	50	65	無し
40	3.0	0.015	812	50	70	無し
41	3.0	0.012	810	50	72	無し
42	3.0	0.005	800	50	68	無し
43	3.0	0.001	795	50	45	無し

【0063】表5の結果から明らかなように、いずれの試料においても線材の膨張が抑制されたことがわかる。これは、加圧雰囲気中の全圧力が3.0 MPaであるため

である。

【0064】一方、酸素分圧が0.2 MPaで熱処理された試料No. 38では、超電導現象を確認できなかった。

たが、酸素分圧が0.02MPa以下の加圧雰囲気中で熱処理された試料No. 39~43では高い臨界電流値を得ることができ、良好な超電導特性を示した。また、加圧雰囲気中の全圧力が同じであっても、酸素分圧が低くなるに従って低い熱処理温度でも高い臨界電流値を得ることができることがわかる。比較的高い臨界電流値を得るためには、熱処理温度は800~830℃の範囲内であるのが好ましいことがわかる。さらに、酸素分圧が0.003MPa未満(0.001MPa)の加圧雰囲気中で熱処理された試料No. 43は、酸素分圧が0.003MPa以上の加圧雰囲気中で処理された試料No. 39~42に比べて、低い臨界電流値を示した。

【0065】(実施例6) 実施例1と同様にしてテープ形状のビスマス系酸化物超電導体の線材を作製した。得られた線材の間に、隙間材としてアルミナ繊維とジルコニア粉末を混合したものからなるセラミックスペーパー\*

\*を介在させて、線材を重ね合わせた状態で、直径50cmのステンレス合金製の巻き枠に巻き付けた後、所定の圧力を加えてから加熱を開始し、所定の条件で熱処理を行なった。熱処理後は室温まで冷却した後、圧力を除去した。

【0066】加圧雰囲気中の全圧力が1.0MPa、酸素分圧が0.01MPaの加圧雰囲気中で温度810℃にて50時間、線材に1回目の熱処理を施した。その後、各試料の線材に約15%の圧下率で圧延加工を施した後、表6に示すように熱処理温度を845~805℃の範囲で変化させて2回目の熱処理を施した。熱処理後の線材の膨張の程度を評価し、温度77Kでの臨界電流を測定した。その結果も表6に示す。

【0067】

【表6】

試料 No.	全圧 (MPa)	酸素分圧 (MPa)	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (Hr)	臨界電流 (A)	線材膨張
44	1.0	0.01	830	50	24	無し
45	1.0	0.01	825	50	47	無し
46	1.0	0.01	820	50	60	無し
47	1.0	0.01	815	50	65	無し
48	1.0	0.01	810	50	52	無し
49	1.0	0.01	805	50	40	無し
50	1.0	0.02	845	50	38	無し
51	1.0	0.02	840	50	50	無し
52	1.0	0.02	835	50	58	無し
53	1.0	0.02	830	50	56	無し
54	1.0	0.02	825	50	48	無し
55	1.0	0.02	820	50	41	無し

【0068】表6の結果から明らかなように、いずれの試料においても線材の膨張が抑制されたことがわかる。これは、加圧雰囲気中の全圧力が1.0MPaであるためである。

【0069】酸素分圧が0.01MPaの場合、810~820℃の温度で熱処理された試料No. 46~48は比較的高い臨界電流値を示した。酸素分圧が0.02MPaの場合、830~840℃の温度で熱処理された試料No. 51~53は比較的高い臨界電流値を示した。

【0070】以上に開示された実施の形態や実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の実施の形態や実施例ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正や変形を含むものと意図される。

【0071】

【発明の効果】以上のようにこの発明の酸化物超電導線材の製造方法によれば、熱処理工程において線材の膨れ

を効果的に抑制することができるとともに、加圧雰囲気中の酸素分圧を所定の範囲内に制御することによって臨界電流値等の超電導特性をも向上させることが可能となる。また、この発明の加圧熱処理装置では、加圧熱処理炉の内部の酸素分圧を精密に制御することができる。この加圧熱処理装置を本発明の酸化物超電導線材の製造方法に用いることによって、線材の熱処理工程において加圧雰囲気中の酸素分圧を精密に制御することができ、その結果として所望の臨界電流等の超電導特性を備えた酸化物超電導線材を容易に得ることができる。

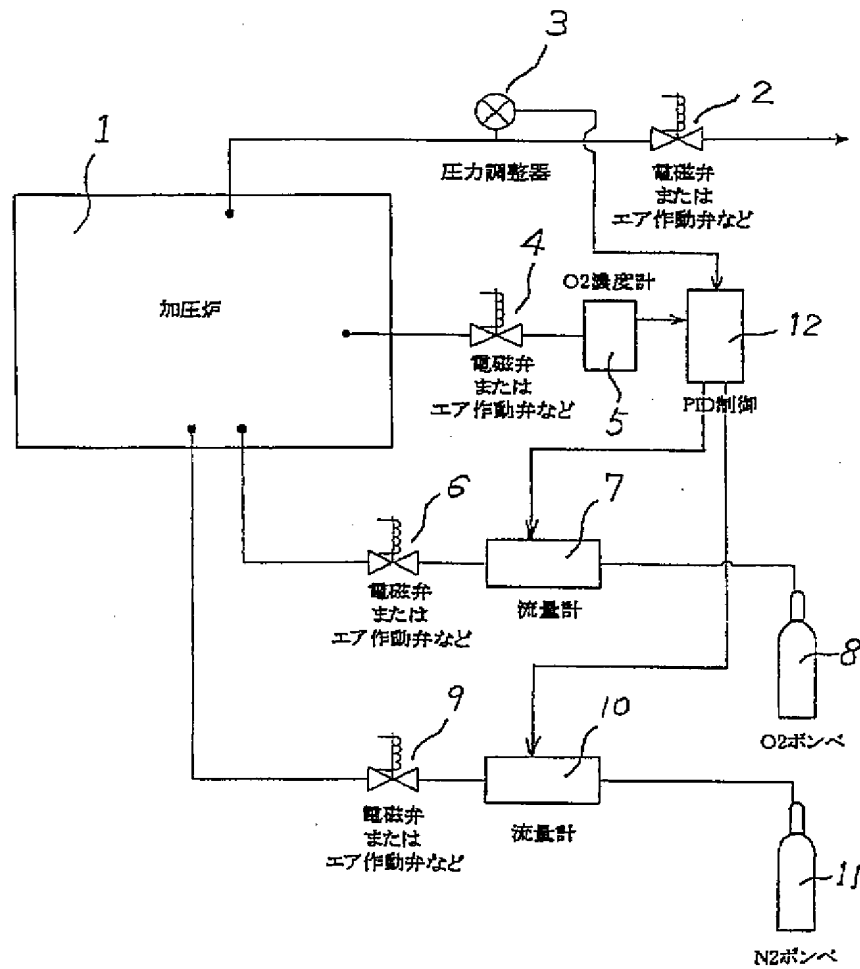
【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の酸化物超電導線材の製造方法に用いられる加圧熱処理装置の概略的な構成を示す図である。

【符号の説明】

1:加圧炉、2:排気弁、3:圧力調整器、4:ガス取出弁、5:酸素濃度計、6:酸素導入弁、7:酸素流量計、8:酸素ポンプ、9:窒素導入弁、10:窒素流量計、11:窒素ポンプ、12:コントローラ。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 畑 良輔  
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
 気工業株式会社大阪製作所内

Fターム(参考) 5G321 AA01 AA06 BA01 CA30 DA01  
 DB02 DB18 DB46 DB47